

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.003

二乙基次磷酸铝/三聚氰胺氰尿酸盐协同阻燃环氧树脂

蒋庆庚¹, 邓杰强², 黄安民¹, 杨海洋¹, 姚丁杨¹, 曾亮¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007; 2. 湖南工业大学, 湖南株洲 412007)

摘要: 本文在不牺牲树脂阻燃性能的前提下降低阻燃剂总添加量, 解决因单一组分无卤阻燃剂添加量大而导致的树脂基体力学与热学性能劣化的问题。采用二乙基次磷酸铝(ADP)与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)构建磷-氮膨胀型协同阻燃体系, 对环氧树脂(EP)进行阻燃改性。通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL 94)、锥形量热、扫描电子显微镜等手段, 系统研究阻燃剂添加量及配比对EP材料阻燃性能、热性能、力学性能及残炭形貌的影响规律。结果表明, 单独添加质量分数为12%的ADP时, EP的UL 94阻燃等级可达到V-0级, LOI为29%; 将阻燃剂总质量分数降至9%, 调控ADP与MCA质量比至7:1时, EP的UL 94阻燃等级仍达到V-0级, LOI为29%, 热释放速率峰值和总放热量较未阻燃EP分别下降62.0%和23.4%, 较单独添加相同含量ADP的EP体系分别下降11.5%和5.5%。残炭形貌表征结果显示, 该配比下的EP体系形成了连续致密的膨胀炭层, 兼具凝聚相成炭与气相稀释双重阻燃作用。同时, ADP与MCA协同阻燃改性对EP玻璃化转变温度、热稳定性及力学性能影响较小, 从而以较低的阻燃剂添加量赋予EP优异的阻燃性能, 且对其他性能没有明显影响。

关键词: 环氧树脂; 阻燃; 二乙基次磷酸铝; 三聚氰胺氰尿酸盐; 协同改性

中图分类号: TQ314, TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0019-10

Aluminum diethylphosphinate/melamine cyanurate synergistic flame-retardant epoxy resin

JIANG Qinggeng¹, DENG Jieqiang², HUANG Anmin¹, YANG Haiyang¹, YAO Dingyang¹, ZENG Liang¹

(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Without sacrificing the flame retardant performance of the resin, the total content of flame retardants was reduced to solve the problem of deterioration of the mechanical and thermal properties of the resin matrix caused by the large content of single-component halogen-free flame retardants. Adopting aluminum diethylphosphinate (ADP) and melamine cyanurate (MCA), a phosphorus-nitrogen intumescent synergistic flame-retardant system was constructed for flame-retardant modification of epoxy resin (EP). The influences of the content and ratio of the flame retardant on the flame retardancy, thermal properties, mechanical properties and residual char microscopic morphology of the EP material were systematically investigated by limiting oxygen index (LOI), vertical combustion test (UL 94), cone calorimeter test, scanning electron microscopy and so on. The results show that EP can reach V-0 rating of UL 94 with LOI of 29% when 12 wt% ADP is added alone. When the total content of flame retardants is reduced to 9 wt% and the mass ratio of ADP to MCA is adjusted to 7:1, EP still achieves V-0 rating of UL 94 with LOI of 29%. The peak heat release rate and the total heat release are decreased by 62.0% and 23.4% respectively compared to EP without flame retardants, and decreased by 11.5% and 5.5% respectively compared to EP systems with the same content of ADP added alone. Residual char characterization shows that a continuous and compact intumescent char layer is formed at this ratio, exerting dual flame-retardant effects of condensed-phase char formation and gas-phase dilution. Meanwhile, the synergistic flame-retardant modification of ADP and MCA has few effects on the glass transition temperature, thermal stability and mechanical properties of EP, which endows EP with excellent flame retardancy at a low content of flame retardant, and has no significant impact on other properties.

Keywords: epoxy resin; flame retardant; aluminum diethylphosphinate; melamine cyanurate; synergistic modification

通信作者: 黄安民, 博士, 正高级工程师, 研究方向为高分子材料改性; 杨海洋, 博士, 正高级工程师, 研究方向为高分子材料改性

收稿日期: 2026-02-22

引用格式: 蒋庆庚, 邓杰强, 黄安民, 等. 二乙基次磷酸铝/三聚氰胺氰尿酸盐协同阻燃环氧树脂[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 19-28.

JIANG Qinggeng, DENG Jieqiang, HUANG Anmin, et al. Aluminum diethylphosphinate/melamine cyanurate synergistic flame-retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 19-28.

环氧树脂(EP)作为一种重要的高分子材料,因具有优异的力学性能、黏结性能、耐化学腐蚀性能和耐热性能而得到越来越广泛的应用^[1-2],它可用于航空航天、电气、汽车、建筑等领域^[3]。但EP的极限氧指数(LOI)为21%,低于空气中的氧气含量,因而在空气中极易燃烧^[4-6]。EP燃烧产生的液滴和释放的有毒烟雾不仅会使火势蔓延,而且会危及人们的生命安全。因此,提高EP基材料的阻燃耐火性能是其安全应用的前提。含卤阻燃剂(HCFRs)由于具有较好阻燃性能和较低的成本而广泛应用于聚合物材料^[7-8]。然而,HCFRs在燃烧过程中会释放有毒烟雾和持久性有机污染物。因此,随着环境要求的逐步提高,HCFRs在许多国家和地区受到限制,并被含有磷、氮、硅和其他阻燃元素的无卤阻燃剂(HFFR)所取代。然而,单组分HFFR通常被大量添加到聚合物基体中以满足防火安全要求,导致高分子材料的其他性能劣化^[9-11]。为了减少HFFR过量添加对高分子材料力学性能的影响,通过各种阻燃剂的协同效应减少HFFR的添加总量已被证明是一种有效的方法^[12-14]。

二乙基次膦酸铝(ADP)作为一类综合性能优异的含磷无卤阻燃剂,兼具良好的耐水性与热稳定性,但其单独应用于EP阻燃改性时,添加量(质量分数)需高于10%才能赋予材料优异的阻燃性能,而高负载量易显著劣化高分子材料的力学、热加工等基础性能^[15-16]。为解决这一痛点,利用不同阻燃剂间的协同效应降低总添加量,成为无卤阻燃EP改性的有效途径。

目前,ADP/三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配已用于聚烯烃、尼龙等热塑性材料,另外现有研究虽将ADP与MCA复配应用于EP阻燃改性,但多采用高添加量且以MCA为主要组分的配比模式,尚未见低添加量下以ADP为主、MCA为辅的磷-氮协同阻燃体系相关研究^[17]。基于此,本研究将ADP与MCA复配构建低添加量的磷-氮协同膨胀型阻燃体系,优化二者配比并应用于EP的阻燃改性,采用热重(TG)分析、LOI、锥形量热等多种表征手段,系统探究该复配体系在EP中的协同阻燃效应、作用规律及阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型二缩水甘油醚(E-51):工业级,中石化湖南石油化工有限公司;

ADP:工业级,浙江万盛股份有限公司;

MCA:工业级,浙江龙盛集团股份有限公司;

1,4-丁二醇二缩水甘油醚(622):工业级,安徽新远科技股份有限公司;

聚醚胺(D230):工业级,淄博正大聚氨酯有限公司;

异佛尔酮二胺(IPDA):工业级,万华化学集团股份有限公司;

2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30):工业级,常州山峰化工有限公司;

增韧剂聚氨酯预聚物(PUP):自制^[18]。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥箱:PH-250,上海苏盈试验仪器有限公司;

LOI测定仪:JF-5,北京中航时代仪器设备有限公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-5,北京智德创新仪器设备有限公司;

锥形量热仪:FTT0476,英国FFT公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6610LV,日本电子株式会社;

TG分析仪:TGA Q500,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC Q2000,美国TA仪器公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA仪器公司;

万能材料试验机:Z100,Zwick(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机:KRT-2022C,昆山科瑞特试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

预混:将E-51与PUP按90:10的质量比在三颈烧瓶中混合,并在120℃下搅拌3h,将体系冷却至室温后,烧瓶内可见透明液体,得到PUP与EP的预聚物(EP-PUP)。

混合固化体系制备:将ADP、MCA在100℃下充分干燥2h后,按照一定比例,将EP-PUP、ADP、MCA加入烧杯中。在120℃环境下,使用机械搅拌器搅拌2h,得到均匀的乳白色液体。待体系冷却后,按特定比例添加D230、IPDA、622及DMP-30,搅拌10min使其充分混合。

脱泡:将混合料置于真空干燥箱中脱除气泡(−0.1MPa,30min)。

固化成型:将脱泡后的混合料浇注入预热(50 °C)的模具中,按固化工艺(60 °C/2 h+100 °C/2 h)进行阶梯升温固化,后自然冷却至室温脱模。

1.4 测试与表征

1.4.1 LOI测试

依据 GB/T 2406.2-2009 要求,对材料的 LOI 进行测试。样品尺寸为 130 mm×10 mm×4 mm,每组测试制备 10 根试样,取测试结果的平均值。通过持续调节仪器内的氧气浓度,让 EP 样品在移开火源的情况下,仍能维持稳定燃烧状态,此时仪器的氧气浓度数值,即为该样品的 LOI。

按照材料燃烧特性分类,若材料的 LOI 低于 17%,为易燃材料;LOI 在 22% 至 27% 区间内,归类为可燃材料;而当 LOI 达到 27% 及以上时,则被认定为难燃材料。

1.4.2 垂直燃烧(UL 94)测试

依据 UL 94-2003 展开测试,测试样条尺寸为 130 mm×13 mm×4 mm,每组 5 根试样,结果取平均值。对每根试样记录两次燃烧后的余焰时长,并按照规定评定 UL 94 垂直燃烧等级。

1.4.3 锥形量热测试

测试标准为 ISO 5660-1:2015,设定热辐射功率为 25 kW/m²,样条尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm。每种样品均按照既定流程重复测试 3 次,结果取平均值。

1.4.4 SEM 表征

为探究固化物燃烧后的微观特性,使用场发射 SEM 对固化物燃烧后的残炭形貌进行观察,使用导

电胶将残炭固定在样品台上,并喷金处理以增强电场信号。

1.4.5 TG 分析

样品质量为 3~5 mg,以 10 °C/min 的升温速率在室温至 800 °C 的温度范围内进行测试,测试气体氛围为氮气。

1.4.6 DSC 测试

使用 DSC 仪测试 EP 固化物样品的玻璃化转变温度,测试温度为 20~250 °C,升温速率为 10 °C/min。

1.4.7 DMA 测试

将制备的固化物切割成 50 mm×10 mm×4 mm 的样条,采用三点弯曲加载方式进行动态力学性能分析,测试条件为 3 °C/min,升温范围为室温到 200 °C,频率为 1 Hz,测试气氛为空气。

1.4.8 力学性能测试

参考 GB/T 2567-2021 测试 EP 固化物的力学性能,如冲击强度、弯曲性能和拉伸性能,拉伸和弯曲试验速度为 2 mm/min。进行冲击强度测试时,制备 10 根试样,均为无缺口样条;进行弯曲和拉伸试验时,各制备 5 根试样,均取平均值。

2 结果与讨论

2.1 EP/ADP 体系阻燃性能研究

添加不同含量 ADP 的 EP 配方见表 1,各试样体系以 EP-ADP-*n* 表示,*n* 为 ADP 在整个 EP 体系中的质量分数的数值。在聚合物阻燃性能的评估体系中,LOI 和 UL 94 垂直燃烧试验是有效的评价方法,本研究运用这两种测试方法,对各试样进行了阻燃性能测试,结果见表 2。

表 1 添加不同含量 ADP 的 EP 配方

Tab. 1 Epoxy resin formulations incorporating different contents of ADP

Samples	E-51 content/phr	622 content/phr	PUP content/phr	D230 content/phr	IPDA content/phr	DMP-30 content/phr	ADP content/phr
EP-0	90	10	0	4.7	18.8	1	0
EP-ADP-0	90	10	10	4.7	18.8	1	0
EP-ADP-3	90	10	10	4.7	18.8	1	4.2
EP-ADP-6	90	10	10	4.7	18.8	1	8.6
EP-ADP-9	90	10	10	4.7	18.8	1	13.3
EP-ADP-12	90	10	10	4.7	18.8	1	18.3

由表 2 看出,随着 ADP 含量的逐步提升,EP 的 LOI 逐渐上升。未添加阻燃剂的 EPEP-ADP-0,其 LOI 为 21.1%。EP-ADP-12 的 LOI 升至 29.0%,相较于 EP-ADP-0 提升了 37.4%。UL 94 垂直燃烧测试结果表明,未添加阻燃剂的 EP-ADP-0 样品在测试过程中完全烧毁,无法实现离火自熄,未能通过 UL

94 测试。随着体系中 ADP 含量的增加,EP 的阻燃等级逐步提高。当 ADP 质量分数达到 6% 时,EP 达到 V-1 等级;当 ADP 质量分数提升至 12% 时,EP-ADP-12 达到 V-0 等级。

综合上述测试结果,可以明确,ADP 对提升 EP 的阻燃性能效果显著,能够通过提高 LOI 和 UL 94

表2 EP-ADP-*n*体系的垂直燃烧和LOI测试结果

Tab. 2 Testing results of vertical combustion and LOI of EP-ADP-*n* system

Samples	UL 94 flame retardant rating	t_1/s	t_2/s	$(t_1+t_2)/s$	Dripping	Flame to fixture	LOI/%
EP-ADP-0	NR	>30	—	Failing	YES	YES	21.1±0.3
EP-ADP-3	NR	>30	—	Failing	YES	YES	24.2±0.2
EP-ADP-6	V-1	21	17	38	NO	NO	24.1±0.4
EP-ADP-9	V-1	9	9	18	NO	NO	28.3±0.4
EP-ADP-12	V-0	3	1	4	NO	NO	29.0±0.2

Notes: NR stands for not rated; t_1 and t_2 are the time of extinguishment after the first and second ignition respectively; LOI is the limiting oxygen index.

阻燃等级,有效增强EP的阻燃能力。

锥形量热仪为研究阻燃EP的燃烧行为提供了一个有效的研究方法。该测试的燃烧环境与实际场景高度相似,因此测试结果更有利于表征实际燃烧情况。图1为EP热释放速率(HRR)、总放热量(THR)、烟生成速率(SPR)和总产烟量(TSP)的曲线,具体数据列于表3。

对比ADP改性EP材料与EP-ADP-0的点燃时间(TTI),二者数值相近,这表明在实验条件下,阻燃剂ADP并未出现提前分解的现象。热释放速率峰值(PHRR)作为衡量燃烧强度的核心参数,能够清晰地反映材料的燃烧剧烈程度。其中,EP-ADP-0的燃烧强度最大,PHRR达到1 056.6 kW/m², THR为80.5 MJ/m², TSP为21.9 m²。当向体系中引入ADP后,随着ADP含量的增加,材料的燃烧强度逐渐降低。以EP-ADP-12为例,其PHRR和THR值分别降至379.5 kW/m²、69.7 MJ/m², TSP为22.0 m²。相较于EP-ADP-0, PHRR和THR分别下降了64.1%和13.4%。PHRR越低,材料的阻燃性能越优异。添加ADP能够有效抑制EP材料燃烧过程中的热量释放,显著提升EP的阻燃性能。然而,观察SPR与TSP数据发现,二者在添加ADP前后并无明显变化,这说明在本次实验中,添加ADP并未使材料的抑烟效果得到显著改善。

火灾增长速度指数(FIGRA)可以用于评估燃烧过程中的火焰蔓延速度,其值等于PHRR与 t_{PHRR} 的比值(t_{PHRR} 为达到PHRR所需的时间)。FIGRA数值越低,表明在火灾发生时火势蔓延的速度越慢,人们从火灾现场疏散撤离就拥有更多的时间。由表3提供的FIGRA数据看出,与EP-ADP-0相比,EP-ADP-*n*的FIGRA值要低很多,表明加入ADP可以降低火灾风险。

2.2 EP/ADP/MCA体系阻燃性能研究

通过添加不同含量的ADP阻燃改性EP,结果

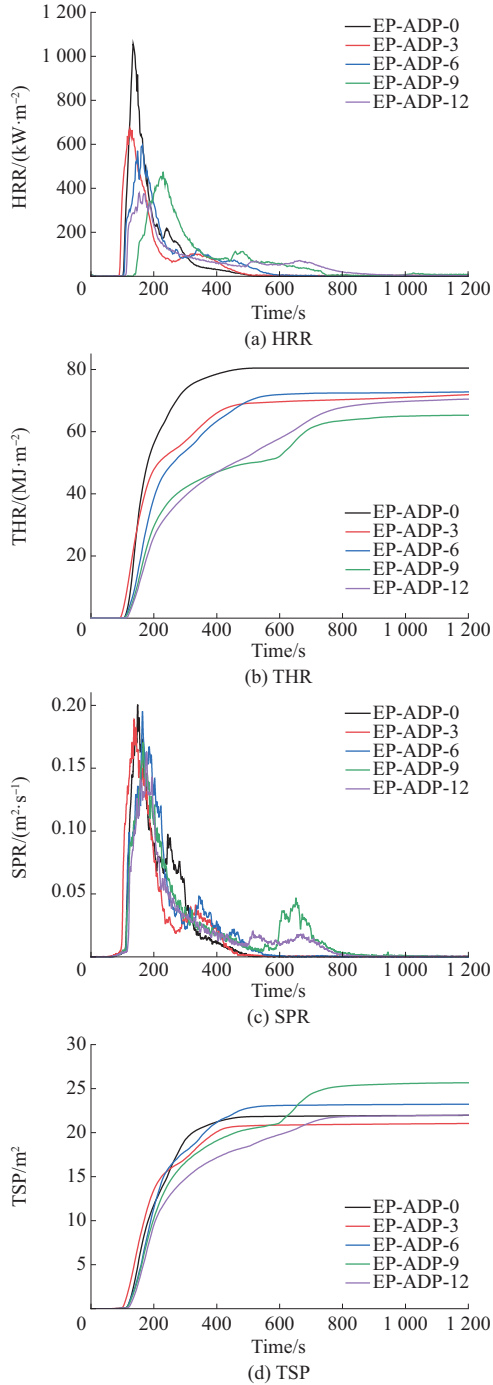


图1 EP-ADP-*n*体系的锥形量热测试曲线
Fig. 1 Cone calorimetry test curves of EP-ADP-*n* system

表3 EP-ADP-*n*体系的锥形量热测试结果Tab. 3 Cone calorimetry test results of EP-ADP-*n* system

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	<i>t</i> _{PHRR} /s	FIGRA	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ²
EP-ADP-0	109±28.3	1 056.6±41.0	135.5	7.8	80.5±1.9	21.9±3.1
EP-ADP-3	98±5.7	670.9±14.1	163.6	4.1	70.7±2.6	21.1±0.6
EP-ADP-6	110±14.1	595.6±48.7	212.7	2.8	72.2±4.3	23.2±1.3
EP-ADP-9	108±28.9	453.9±0.4	227.0	2.0	65.3±5.6	25.7±1.9
EP-ADP-12	119±11.2	379.5±8.1	151.8	2.5	69.7±3.1	22.0±0.8

表明在ADP质量分数为9%时,EP可以达到比较好的V-1等级,为在达到良好阻燃效果的同时减少阻燃剂的添加量,本节在阻燃剂总质量分数为9%的基础上,使用MCA与ADP进行协同阻燃来改性EP,研究ADP与MCA不同比例(对应体系代号为EP-ADP:MCA-*n*:*m*,*n*:*m*为ADP与MCA的质量比)对EP阻燃性能的影响,具体配方见表4。

使用LOI与UL 94垂直燃烧测试对ADP/MCA协同改性的EP体系阻燃性能进行测试,相关结果见表5。可以看出,当ADP与MCA质量比为7:1时,

EP-ADP:MCA-7:1体系阻燃效果最佳,UL 94阻燃等级达到V-0级,同时LOI达29.0%,相比于EP-ADP-9体系具有更好的阻燃效果。这表明ADP与MCA起到了协同阻燃作用。然而,进一步增加MCA的添加量时,体系的阻燃效果并未持续提升,反而出现下降趋势。以EP-MCA-9体系为例,该体系未能获得UL 94阻燃等级,其LOI维持在21.1%,与纯EP相当。这说明,在协同阻燃体系中,MCA的添加量需控制在合理范围内,过量添加不仅无法提升阻燃效果,还可能削弱整个体系的阻燃性能。

表4 ADP与MCA不同质量比的EP配方

Tab. 4 Epoxy resin formulations with different mass ratios of ADP and MCA

Samples	E-51 content/ phr	622 content/ phr	PUP content/ phr	D230 content/phr	IPDA content/phr	DMP-30 content/phr	ADP content/ phr	MCA content/phr
EP-ADP:MCA-7:1	90	10	10	4.7	18.8	1	11.6	1.7
EP-ADP:MCA-5:1	90	10	10	4.7	18.8	1	11.1	2.2
EP-ADP:MCA-3:1	90	10	10	4.7	18.8	1	10.0	3.3
EP-ADP:MCA-1:1	90	10	10	4.7	18.8	1	6.7	6.7
EP-MCA-9	90	10	10	4.7	18.8	1	0	13.3

表5 EP/ADP/MCA体系的垂直燃烧及LOI测试结果

Tab. 5 Testing results of vertical combustion and LOI of EP/ADP/MCA system

Samples	UL 94 flame retardant rating	<i>t</i> ₁ /s	<i>t</i> ₂ /s	(<i>t</i> ₁ + <i>t</i> ₂)/s	Dripping	Flame to fixture	LOI/%
EP-ADP-0	NR	>30	/	Failing	YES	YES	21.1±0.3
EP-ADP-9	V-1	9	9	18	NO	NO	28.3±0.4
EP-ADP:MCA-7:1	V-0	2	2	4	NO	NO	29.0±0.2
EP-ADP:MCA-5:1	V-1	15	3	18	NO	NO	27.9±0.2
EP-ADP:MCA-3:1	V-1	13	2	15	NO	NO	25.8±0.3
EP-ADP:MCA-1:1	NR	>30	/	>30	YES	YES	26.2±0.5
EP-MCA-9	NR	>30	/	>30	YES	YES	21.1±0.1

图2展示了ADP与MCA不同质量比下EP配方体系垂直燃烧测试过程中燃烧视频截图,对比可以发现,添加阻燃剂后,EP的燃烧行为明显降低,说明ADP和MCA具有良好的阻燃效果。

运用锥形量热测试,探究了不同质量比的ADP和MCA阻燃剂对EP燃烧性能的影响。测试结果直观呈现于图3和表6。实验数据表明,相较于单一添加ADP的阻燃体系,同时添加ADP与MCA阻燃剂的EP体系具有更优的阻燃性能。PHRR和THR均低于EP-ADP-9体系,这充分证实了ADP与MCA协同阻燃的显著成效。在协同阻燃体系中,添加比例

对EP性能影响显著。当ADP与MCA质量比为3:1时,两者协同改性的EP-ADP:MCA-3:1的PHRR降至最低,为391.3 kW/m²,相较于EP-ADP-9体系下降了13.8%;当二者质量比为1:1时,EP-ADP:MCA-1:1的THR最低,为54.5 MJ/m²,与EP-ADP-9体系相比,降幅达16.5%;当二者质量比为7:1时,虽然PHRR和THR不是最低,但较EP-ADP-0体系分别下降了62.0%和23.4%,较EP-ADP-9体系分别下降了11.5%和5.5%。

此外,通过FIGRA分析发现,EP-ADP-9、EP-ADP:MCA-7:1和EP-ADP:MCA-5:1体系的FIGRA

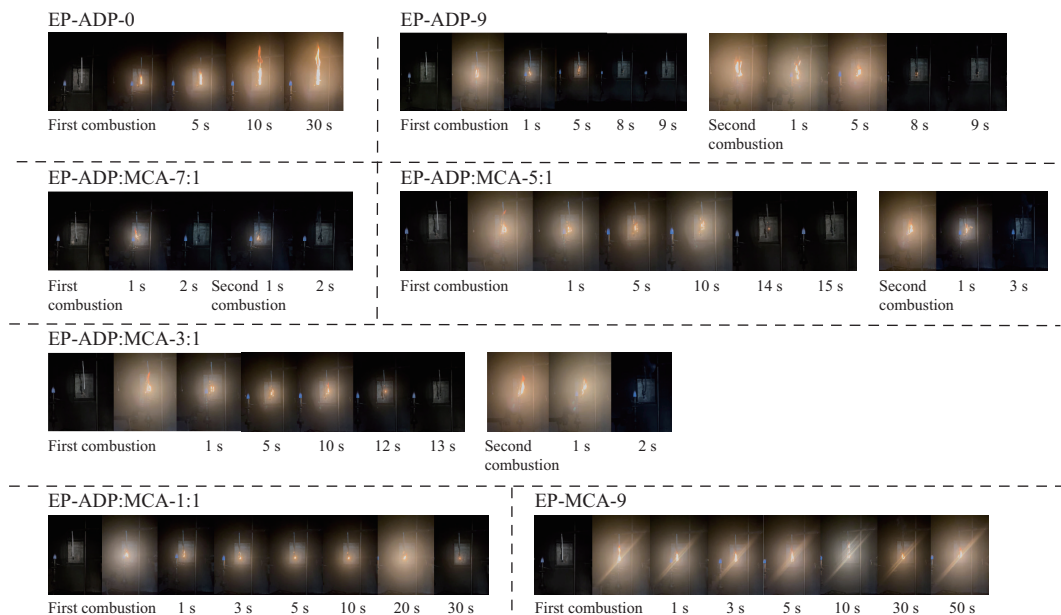


图2 EP/ADP/MCA体系的垂直燃烧测试视频截图

Fig. 2 Screenshots of vertical combustion test videos for EP/ADP/MCA system

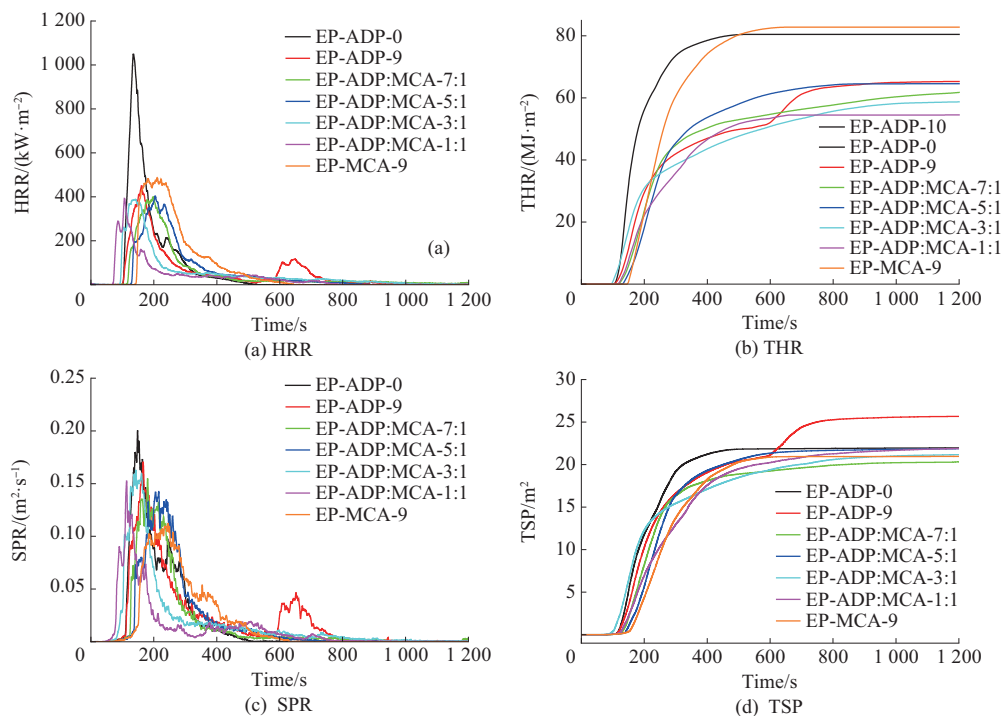


图3 EP/ADP/MCA体系的锥形量热测试曲线

Fig. 3 Cone calorimetry test curves of EP/ADP/MCA system

数值最低,这表明这三组样品具备较高的热固性树脂防火安全性。另外,观察 SPR 与 TSP 数据发现,在添加质量比为 7:1 的 ADP 和 MCA 时,TSP 降至最低,为 20.3 m^2 ,SPR 相较只添加 ADP 时得到降低。这说明在本次实验中,在添加二者质量比为 7:1 的 ADP 和 MCA 时使材料的抑烟效果得到显著改善。

综合 UL 94 垂直燃烧测试、LOI 测试以及锥形量热测试结果可知,在 EP 中添加总质量分数 9% 的阻燃剂且阻燃剂中 ADP 与 MCA 质量比为 7:1 时,体系阻燃性能最优。本文已系统考察 ADP 与 MCA 质量比为 7:1、5:1、3:1、1:1 的完整配比区间,覆盖从高含量 ADP 低含量 MCA 到高含量 MCA 低含量

表6 EP/ADP/MCA体系的锥形量热测试结果

Tab. 6 Cone calorimetry test results of EP/ADP/MCA system

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	t _{PHRR} /s	FIGRA	THR/(MJ·m ⁻²)	TSP/m ²
EP-ADP-0	109±28.3	1 056.6±41.0	135.5	7.8	80.5±1.9	21.9±3.1
EP-ADP-9	108±28.9	453.9±0.4	227.0	2.0	65.3±5.6	25.7±1.9
EP-ADP:MCA-7:1	113±16.3	401.5±3.0	200.8	2.0	61.7±5.4	20.3±0.1
EP-ADP:MCA-5:1	128±19.8	407.6±10.8	203.8	2.0	64.6±2.6	21.8±0.5
EP-ADP:MCA-3:1	93±4.4	391.3±27.5	139.8	2.8	58.7±2.9	21.2±0.5
EP-ADP:MCA-1:1	70.7±5.16	397.1±2.1	107.3	3.7	54.5±7.9	21.9±4.7
EP-MCA-9	143±15.5	492.8±26.8	214.3	2.3	82.8±2.4	21.0±0.4

ADP的变化规律,配比区间设置合理、梯度充分。随MCA含量进一步降低,体系将趋近于单一ADP阻燃,MCA的气相阻燃与膨胀成炭协同作用减弱,难以获得更优效果;而MCA含量过高则会导致炭层结构破损、阻燃性能下降。由此可确定ADP与MCA质量比7:1为本体系最优配比。

2.3 EP/ADP/MCA体系阻燃机理研究

为了探讨EP/ADP/MCA体系的阻燃机理,对锥形量热测试后的残炭进行数码拍照与SEM分析。燃烧后残炭形貌可以作为评价阻燃性的一个重要指标,图4显示了锥形量热测试后的样品残炭外观。从数码图像中可以得知,EP-ADP-0体系几乎烧尽,

只留下一些碎片形态的炭渣。添加了ADP的EP表现出薄薄的一层炭层,没有出现明显的膨胀现象。添加MCA后,残炭发生明显的膨胀现象。当ADP与MCA质量比为5:1时,残炭表现出最高的膨胀高度。然而,当ADP与MCA质量比为7:1时,残炭表现出较高的膨胀高度和更加完整的孔隙结构。这也验证了前述当ADP与MCA质量比为7:1时,综合阻燃性能为最优的现象。这是因为燃烧过程中,ADP的分解促进了炭化过程。MCA分解释放出氮气(N₂)、氨气(NH₃)和水蒸气(H₂O)等不燃性气体,使炭层膨胀,形成防火层。当MCA含量继续增加后残炭出现开裂和损伤,膨胀效应下降。

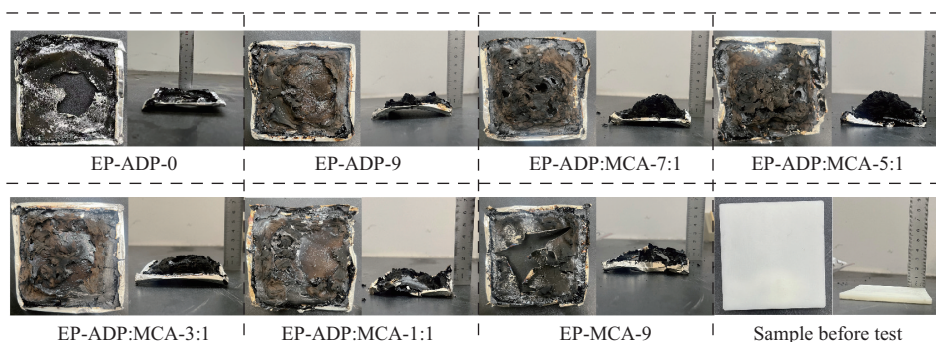


图4 EP/ADP/MCA体系的残炭数码照片

Fig. 4 Residual char digital photos of EP/ADP/MCA system

进一步,用SEM观察锥形量热仪测试后EP体系产生的残炭形貌,如图5所示。可以看出,EP-ADP-0体系的炭层表现出不连续和松散的形貌,在材料燃烧时不具有保护基体的能力。而在通过ADP改性后的EP-ADP-9结构中,可以观察到更加均匀的炭层,孔洞相对较小,但是仍不够致密。这是因为ADP主要在凝聚相起作用,在高温下促进聚合物表面形成致密的炭层,隔绝热量和氧气,阻止可燃气体的逸出,减缓燃烧速度,ADP分解时吸收大量热量,降低材料表面温度,延缓热分解。EP-MCA-9残炭中呈现出许多开孔和裂纹的松散结构,这是因为MCA主要在气相起作用,释放的气体稀

释了可燃气体(如烃类)和氧气的浓度,从而抑制燃烧。另外,MCA还具有冷却效应,即MCA分解时吸收大量热量,降低材料表面温度,从而延缓热分解和燃烧过程。

当使用ADP与MCA协同阻燃EP时,炭层呈现出致密和连续的结构。MCA的热解气体的释放被刚性和连续的炭层结构阻滞,因此形成了膨胀结构。这种高质量的残炭切断了燃料的供应,极大阻碍了氧气与热量的传输,从而达到了较优的阻燃效果。上述分析表明,采用适量的MCA与ADP协同改性EP,可以得到更好的阻燃效果。

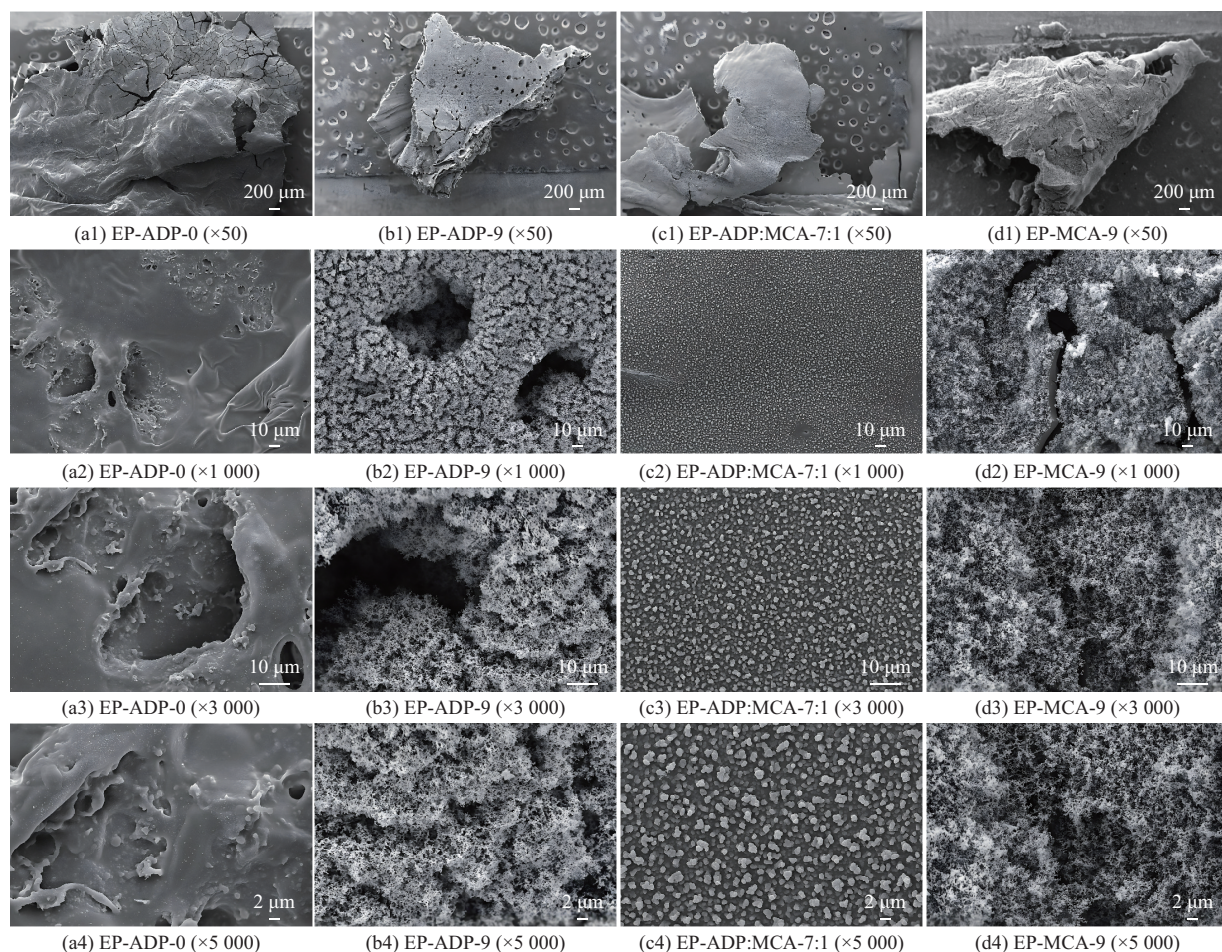


图5 锥形量热测试后残炭的SEM图像

Fig. 5 SEM images of residual char after conical calorimetry test

2.4 EP/ADP/MCA体系玻璃化转变温度研究

图6为不同质量比的ADP与MCA阻燃体系的DSC曲线,可以发现添加ADP阻燃剂会使EP的玻璃化转变温度下降,从EP-ADP-0的119.7℃下降至EP-ADP-9的114.3℃,下降了4.5%。这可能是因为ADP加入干扰了EP的交联结构,降低了分子之间的相互作用,增加了链段的运动能力,从而使玻璃化转变温度下降。另外,加入MCA后,EP/ADP/

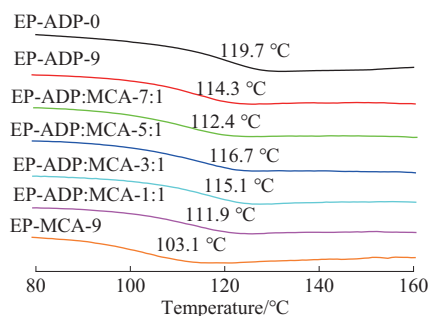


图6 EP/ADP/MCA体系的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of EP/ADP/MCA system

MCA体系的玻璃化转变温度也低于EP-ADP-0。当ADP与MCA质量比为7:1时,EP-ADP:MCA-7:1的玻璃化转变温度为112.4℃,与EP-ADP-0体系相比,下降了6.1%。这可能因为MCA会影响EP交联反应,减少交联点,使交联度下降,分子链运动能力增强,玻璃化转变温度随之下降。但玻璃化转变温度都在100℃以上,总体下降幅度不大。

2.5 EP/ADP/MCA体系热稳定性研究

为分析阻燃改性EP的热稳定性,测试了其TG与DTG曲线,测试结果如图7所示,具体数据见表7。添加ADP后,EP初始分解温度($T_{5\%}$)基本没有明显变化,仅下降了4.9℃。添加MCA阻燃剂后,对应改性EP的 $T_{5\%}$ 相比EP-ADP-0有一定程度的下降,这是因为MCA受热分解后的产物为氰尿酸,可能促进EP的热解,但 $T_{5\%}$ 仍在300℃以上,变化幅度较小。各体系的分解速率最大温度(T_{max})保持在360~375℃范围内,变化不大,说明阻燃剂配比的影响较小。添加了阻燃剂的EP的残炭率有所提高,其中

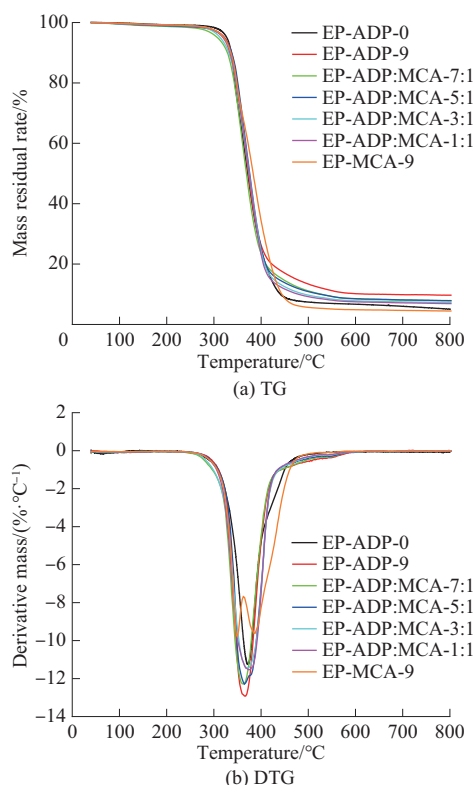


图7 EP/ADP/MCA体系的TG与DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of EP/ADP/MCA systems

表7 EP/ADP/MCA体系热稳定性的分析数据

Tab. 7 Analytical data on thermal stability of EP/ADP/MCA system

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$C_{y800}/\%$
EP-ADP-0	327.3	372.5	5.1
EP-ADP-9	322.4	366.5	9.7
EP-ADP:MCA-7:1	307.4	362.9	7.8
EP-ADP:MCA-5:1	319.9	365.3	7.9
EP-ADP:MCA-3:1	312.4	370.6	7.2
EP-ADP:MCA-1:1	317.4	374.8	6.9
EP-MCA-9	317.3	350.0	4.4

Notes: $T_{5\%}$ is 5% mass loss temperature; $T_{\max}$ is temperature at maximum mass loss rate; C_{y800} is residual mass fraction at 800 °C.

ADP含量越高,残炭率越高,表明ADP主要用于凝聚相阻燃。因为ADP含有磷元素,在高温下促使体系成炭,在表面形成一层炭层,抑制了氧气交换和热解温度的扩散,从而提高了材料的阻燃性。

2.6 EP/ADP/MCA体系力学性能研究

通常添加阻燃剂会严重影响EP的力学性能,所以对EP-ADP:MCA-7:1体系进行了力学性能测试,将其与EP-0体系进行比较,具体结果见表8。

EP-ADP:MCA-7:1的冲击强度相比EP-0体系的24.9 kJ/m²提高了3.6%。EP-ADP:MCA-7:1的弯曲强度与弯曲模量分别为116.5 MPa和3.47 GPa,与EP-0相比,弯曲强度提高了3.7%,弯曲模量提高了

表8 EP-0与EP-ADP:MCA-7:1体系的力学性能数据

Tab. 8 Mechanical properties data of EP-0 and EP-ADP:MCA-7:1

Items	Samples	
	EP-0	EP-ADP:MCA-7:1
Impact strength/(kJ·m ⁻²)	24.9±3.2	25.8±2.3
Flexural strength/MPa	112.3±2.3	116.5±2.1
Flexural modulus/GPa	2.68±0.03	3.47±0.05
Tensile strength/MPa	69.1±1.1	60.9±1.3
Elongation at break/%	5.8±0.4	4.9±0.1

29.5%;拉伸强度与断裂伸长率分别为60.9 MPa和4.9%,相比于EP-0体系,拉伸强度下降了11.9%,断裂伸长率下降了15.5%。这是因为ADP和MCA阻燃剂与EP的相容性不好,使界面结合力减弱,ADP、MCA分散在EP中,形成局部应力点,从而使EP的部分力学性能略有下降。但总体来看,拉伸性能的损失相对较小。

2.7 EP/ADP/MCA体系动态力学性能研究

为研究阻燃改性后EP固化物的动态力学性能,通过DMA测试获得了EP-ADP-0与EP-ADP:MCA-7:1的损耗因子(tanδ)、储能模量与温度的关系曲线,如图8所示,具体分析结果见表9。

由图8看出,阻燃后的tanδ峰值向低温移动,表明阻燃的EP-ADP:MCA-7:1的玻璃化转变温度从

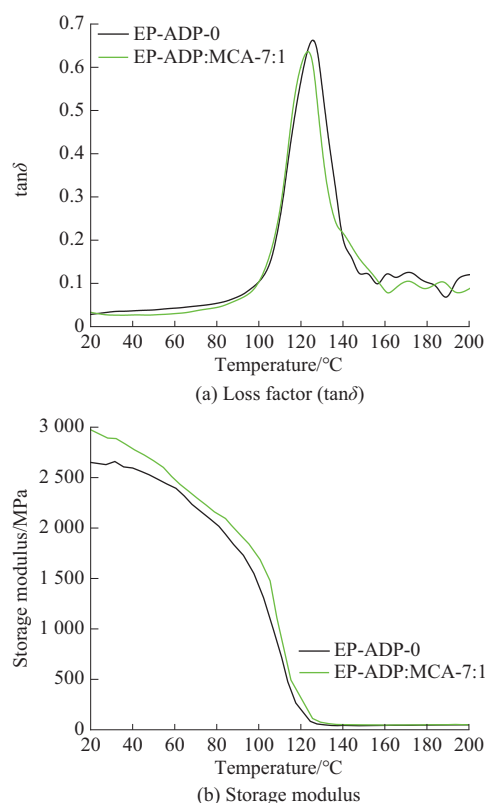


图8 EP-ADP-0和EP-ADP:MCA-7:1的DMA曲线

Fig. 8 DMA curves of EP-ADP-0 and EP-ADP:MCA-7:1

表9 EP-ADP-0和EP-ADP:MCA-7:1的DMA分析结果

Tab. 9 DMA analysis results for EP-ADP-0 and EP-ADP:MCA-7:1

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	E'/MPa
EP-ADP-0	122.1	2 650.3
EP-ADP:MCA-7:1	121.7	2 978.0

Notes: T_g is glass transition temperature; E' is storage modulus at 20 $^\circ\text{C}$.

EP-ADP-0的122.1 $^\circ\text{C}$ 下降至121.7 $^\circ\text{C}$,但下降幅度很小。同时其 $\tan\delta$ 曲线的半峰宽度变窄,表明阻燃剂的添加限制了分子链的运动。另外,130 $^\circ\text{C}$ 以下,EP-ADP:MCA-7:1的储能模量始终高于EP-ADP-0,这表明阻燃剂填充使EP的刚性提高,这与力学性能测试中弯曲模量的结果一致。

3 结论

(1)当单独添加的ADP质量分数达到12%时,EP的UL 94阻燃等级达到V-0级,同时LOI提升至29%,质量分数12%是ADP最低的有效添加量。

(2)降低阻燃剂的总体用量,采用ADP与MCA复配构建新的阻燃体系。当阻燃剂总质量分数为9%,且ADP与MCA质量比为7:1时,阻燃效果最为理想,EP的UL 94阻燃等级达到V-0级,LOI维持在29%,与相同含量ADP阻燃EP体系相比,PHRR和THR均有所下降,分别为401.5 kW/m^2 和61.7 MJ/m^2 ,同时抑烟能力也有所增强,TSP降为20.3 m^2 。该质量比下EP的综合阻燃性能最佳。

(3)总体来看,ADP与MCA协同阻燃改性使EP的热稳定性和玻璃化转变温度略有降低,但影响不大。在力学性能方面,两者协同阻燃改性降低了EP的拉伸强度和断裂伸长率,但下降幅度相对较小,而弯曲模量得到明显提升,冲击强度和弯曲强度变化不大。

综上所述,ADP与MCA协同阻燃可凭借更低的添加量在不大幅牺牲其他性能的前提下改善EP的阻燃性能,从而有望扩展阻燃EP的应用范围。

参考文献

- [1] 甘顺昌,曾亮,蒋庆庚,等.高韧性环氧树脂的制备及在复合材料中的应用[J].工程塑料应用,2025,53(1):44-49.
GAN Shunchang, ZENG Liang, JIANG Qinggeng, et al. Preparation and application in composites of high toughness epoxy resin [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1):44-49.
- [2] 强雪原,王汝敏,张博,等.含磷无卤阻燃环氧树脂研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(10):115-118.
QIANG Xueyuan, WANG Rumin, ZHANG Bo, et al. Research progress of phosphorus-containing halogen-free flame retardant epoxy resins[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):115-118.

115-118.

- [3] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29:1-11.
- [4] 李娟,刘青,曹佳丽,等.阻燃环氧树脂研究进展[J].合成树脂及塑料,2016,33(6):76-80.
LI Juan, LIU Qing, CAO Jiali, et al. Research progress of flame retardant EP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(6):76-80.
- [5] 徐伟华. POSS/DOPO衍生物阻燃改性有机-无机杂化环氧树脂的制备[J].塑料工业,2022,50(1):79-83.
XU Weihua. Preparation of organic-inorganic hybrid epoxy resin flame retardant modified by POSS/DOPO derivatives[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(1):79-83.
- [6] ZHAO K M, XU W Z, SONG L, et al. Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(5):894-900.
- [7] 王晶金,王霞,陈然,等.环酰亚胺化三聚氰胺的制备及其阻燃环氧树脂应用[J].工程塑料应用,2024,52(8):7-12,71.
WANG Jingjin, WANG Xia, CHEN Ran, et al. Preparation of cycloimidized melamine and application of flame-retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8):7-12, 71.
- [8] 张晓茜,全能,唐胜德,等.多糖物质/聚磷酸铵协同阻燃环氧树脂[J].塑料工业,2024,52(11):129-134,167.
ZHANG Xiaoqian, QUAN Neng, TANG Shengde, et al. Synergistic effects of polysaccharide biomass and ammonium polyphosphate on the flame retardancy of epoxy resin[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(11):129-134, 167.
- [9] 李娜娜,姜国伟,周光远,等.有机磷类阻燃剂的合成及应用进展[J].应用化学,2016,33(6):611-623.
LI Nana, JIANG Guowei, ZHOU Guangyuan, et al. Synthesis and application progress of organic phosphorus-containing flame retardants[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(6):611-623.
- [10] 邹政平,肖啸,田杰,等.无卤阻燃型环氧树脂的研究进展[J].合成树脂及塑料,2020,37(1):97-102.
ZOU Zhengping, XIAO Xiao, TIAN Jie, et al. Research progress of halogen-free flame-retardant epoxy resins[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020, 37(1):97-102.
- [11] 冯才敏,姜佳丽,农彦彦,等.含磷固化剂的制备及其阻燃环氧树脂的性能[J].工程塑料应用,2021,49(8):37-42.
FENG Caimin, JIANG Jiali, NONG Yanyan, et al. Preparation of curing agent containing phosphine and properties of it flame retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):37-42.

(下转第59页)